

## CONCISE EXPLANATION

JP-A-2001-10244 (filed by FF) discloses an image-forming material which comprises an image-receiving sheet having an image-receiving layer, and four kinds of heat transfer sheets different in colors containing yellow, magenta, cyan or black (paragraph [0086]) each comprising a support having a light-to-heat converting layer and an image-forming layer, wherein image-recording is performed by superposing the image-forming layer in each heat transfer sheet and the image-receiving layer in the image-receiving sheet and irradiating with laser beams, to thereby transfer the area of the image-forming layer subjected to irradiation with laser beams to the image-receiving layer in the image-receiving sheet, and the same patent discloses optical densities: (Y=1.71, M=0.68/0.3=2.2, C=0.64, K=0.81) but the layer thickness of each image-forming layer is not disclosed, and there is disclosed to use Megafac F-176P in each of Y, M, C and K (which is merely exemplified in the Examples), but the same patent does not disclose at all that the ratio of the reflection optical density ( $OD_r$ ) of the image-forming layer to the layer thickness of the image-forming layer,  $OD_r/\text{layer thickness}$  ( $\mu\text{m unit}$ ) is 1.50 or more, and that the contact angle with water of the image-forming layer and the image-receiving layer is from 7.0 to 120.0°.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-10244

(P2001-10244A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

B 4 1 M 5/40  
5/30  
5/26

B 4 1 M 5/26

B 2 H 1 1 1  
J  
Q

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-184979

(22) 出願日 平成11年6月30日 (1999.6.30)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 和地 直孝

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 下村 彰宏

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

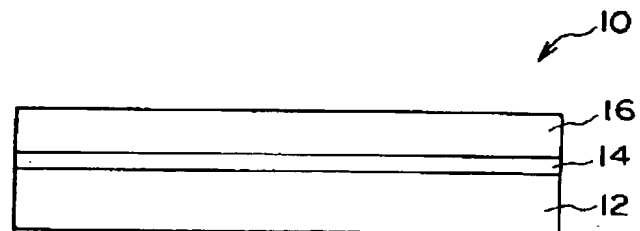
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱転写シート

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高エネルギーでレーザ記録した場合も、高い画像濃度を有する転写画像を受像シート上に形成し得る、熱転写シートを提供することである。

【解決手段】 受像層を有する受像シートと組み合わせられて、レーザで画像記録する画像形成方法に使用される熱転写シートにおいて、前記熱転写シート10は、支持体12上に光熱変換層14と画像形成層16とを有し、前記熱転写シート10の画像形成層16と受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、熱転写シート10の支持体12側から220mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーのレーザを照射し、画像形成層16のレーザ照射領域を受像シートの受像層上に転写した場合に、受像層上に転写された画像形成層の表面の中心線平均粗さR<sub>a</sub>が0.2μm以下であることを特徴とする熱転写シートである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 受像層を有する受像シートと組み合わせられて、レーザで画像記録する画像形成方法に使用される熱転写シートにおいて、

前記熱転写シートは、支持体上に光熱変換層と画像形成層とを有し、

前記熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、熱転写シートの支持体側から  $220\text{ mJ}/\text{cm}^2$  のエネルギーのレーザを照射し、画像形成層のレーザ照射領域を受像シートの受像層上に転写した場合に、受像層上に転写された画像形成層の表面の三次元中心線平均粗さ  $R_a$  が  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする熱転写シート。

【請求項2】 光熱変換層の  $830\text{ nm}$  における光学濃度が  $0.7$  以上である請求項1に記載の熱転写シート。

【請求項3】 画像形成層がワックス系化合物を含有する請求項1または請求項2に記載の熱転写シート。

【請求項4】 ワックス系化合物が脂肪酸アミド化合物である請求項3に記載の熱転写シート。

【請求項5】 画像形成層が可塑剤を含有する請求項1または請求項2に記載の熱転写シート。

【請求項6】 可塑剤がエステル化合物である請求項5に記載の熱転写シート。

【請求項7】 エステル化合物がアクリル酸またはメタクリル酸のエステルである請求項6に記載の熱転写シート。

【請求項8】 エステル化合物がポリエステルである請求項6に記載の熱転写シート。

【請求項9】 画像形成層の  $60^\circ\text{C}$  における破断のびが  $100\%$  以上である請求項1から請求項8までのいずれか1項に記載の熱転写シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザ光を用いて高解像度の画像を形成する画像形成方法に利用される熱転写シートに関するものである。特に、本発明はデジタル画像信号からレーザ記録により、印刷分野におけるカラーブルーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラーブルーフ）、あるいはマスク画像を作製するのに有用な画像形成方法に利用できる熱転写シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】グラフィックアート分野では、カラー原稿からリスフィルムを用いて作製された一組の色分解フィルムを使用して印刷版の焼付けが行なわれるが、一般に、本印刷（実際の印刷作業）の前に色分解工程での誤りや色補正の必要性等をチェックするために、色分解フィルムからカラーブルーフを作製している。カラーブルーフには、中間調画像の高再現性を可能とする高解像力の実現や、高い工程安定性等の性能が望まれている。ま

た、実際の印刷物に近似したカラーブルーフを得るために、カラーブルーフに使用される材料としては、実際の印刷物に使用される材料、例えば基材としては印刷本紙を、色材としては顔料を用いることが好ましい。また、カラーブルーフの作製方法としては、現像液を用いない乾式の方法の要望が高い。

【0003】乾式のカラーブルーフ作製法として、最近の印刷前工程（プリプレス分野）における電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラーブルーフを作製する記録システムが開発されている。このような電子化システムは、特に高画質のカラーブルーフを作製するのが目的であり、一般的には、 $150$ 線/インチ以上の網点画像を再現する。デジタル信号から高画質のブルーフを記録するためには、デジタル信号により変調可能で、かつ記録光を細く絞り込むことが可能なレーザ光を記録ヘッドとして用いる。このため、レーザ光に対して高い記録感度を示し、かつ、高精細な網点を再現可能にする高解像力を示す記録材料の開発が必要となる。

【0004】レーザ光を利用した転写画像形成方法に用いられる記録材料としては、支持体上に、レーザ光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及び顔料が熱溶融性のワックス、バインダー等の成分中に分散された画像形成層をこの順に有する熱溶融転写シート（特開平5-58045号公報）が知られている。これらの記録材料を用いる画像形成方法では、光熱変換層のレーザ光照射領域で発生した熱によりその領域に対応する画像形成層が溶融し、転写シート上に積層配置された受像シート上に転写され、受像シート上に転写画像が形成される。

【0005】また、特開平6-219052号公報には、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、非常に薄層（ $0.03\sim0.3\text{ }\mu\text{m}$ ）の熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられた熱転写シートが開示されている。この熱転写シートでは、レーザ光を照射されることによって、前記熱剥離層の介在により結合されている画像形成層と光熱変換層との間の結合力が、低減され、熱転写シート上に積層配置した受像シート上に、高精細な画像が形成される。前記熱転写シートを用いた画像形成方法は、所謂「アブレーション」を利用しており、具体的には、レーザ光の照射を受けた領域で、熱剥離層が一部分解し、気化するため、その領域での画像形成層と光熱変換層との間の接合力が弱まり、その領域の画像形成層が上に積層した受像シートに転写される現象を利用している。

【0006】これらの画像形成方法は受像シート材料として受像層（接着層）を付設した印刷本紙を用いることができること、色の異なる画像を次々と受像シート上に転写することによって多色画像が容易に得られること等の利点を有し、特にアブレーションを利用する画像形成方法は、高精細な画像が容易に得られるという利点を有

し、カラープルーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラープルーフ）、あるいは高精細なマスク画像を作製するのに有用である。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の熱転写シートを用いてレーザ記録すると、受像シート上に形成された転写画像の画像濃度が不十分となる場合がある。特に画像濃度の低下は、高エネルギーでレーザ記録した場合に著しくなる。本発明者が検討した結果、画像濃度の低下は、高エネルギーでレーザ照射した場合に生じる転写ムラが原因であることがわかった。

【0008】本発明は前記問題点を解決することを課題とする。即ち、高エネルギーでレーザ記録した場合も、高い画像濃度を有する転写画像を受像シート上に形成し得る、熱転写シートを提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

<1> 受像層を有する受像シートと組み合わされて、レーザで画像記録する画像形成方法に使用される熱転写シートにおいて、前記熱転写シートは、支持体上に光熱変換層と画像形成層とを有し、前記熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、熱転写シートの支持体側から  $220 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  のエネルギーのレーザを照射し、画像形成層のレーザ照射領域を受像シートの受像層上に転写した場合に、受像層上に転写された画像形成層の表面の三次元中心線平均粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする熱転写シート。

【0010】<2> 光熱変換層の  $830 \text{ nm}$  における光学濃度が  $0.7$  以上である<1>に記載の熱転写シート。

<3> 画像形成層がワックス系化合物を含有する<1>または<2>に記載の熱転写シート。

<4> ワックス系化合物が脂肪酸アミド化合物である<3>に記載の熱転写シート。

<5> 画像形成層が可塑剤を含有する<1>または<2>に記載の熱転写シート。

<6> 可塑剤がエステル化合物である<5>に記載の熱転写シート。

<7> エステル化合物がアクリル酸またはメタクリル酸のエステルである<6>に記載の熱転写シート。

<8> エステル化合物がポリエステルである<6>に記載の熱転写シート。

<9> 画像形成層の  $60^\circ\text{C}$  における破断のびが  $100\%$  以上である<1>から<8>までのいずれかに記載の熱転写シート。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】図1に、本発明の熱転写シートの一形態を示す。熱転写シート10は、支持体12と、そ

の上に、光熱変換層14、およびさらにその上に、画像形成層16を配置した構成である。光熱変換層14は、少なくともバインダ樹脂と、照射された光エネルギーを熱エネルギーに変換する光熱変換物質とを含有し、画像形成層16は、受像シートに転写されて画像を形成するための顔料を少なくとも含有する。熱転写シート10は、図2(a)に示す様に、受像シート20と重ねられてレーザ照射される。受像シート20は、支持体22と、その上に受像層24が配置された構成であり、受像層24は、熱転写シート10の画像形成層16が転写された場合に、これを固定する機能を有する。熱転写シート10の画像形成層16と、受像シート20の受像層24を対向して重ね合わせ、支持体12側から  $220 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  のエネルギーでレーザ照射した（図2

(b)）後、熱転写シート10を剥離すると、画像形成層16のレーザ照射領域が受像層24の表面に転写される（図2(c)）。転写された画像形成層16'の表面16'aの三次元中心線平均粗さ  $R_a$  は  $0.2 \mu\text{m}$  以下である。

【0012】従来の熱転写シートでは、前記エネルギーでレーザ照射されると、レーザ照射領域の画像形成層に転写ムラが多く発生し、その結果、受像シート上に形成される転写画像の画像濃度が低下していた。本発明の熱転写シートは、受像シート上に転写された画像形成層の三次元表面粗さ  $R_a$  が前記範囲であり、平滑性が維持されているので、転写ムラによる画像濃度の低下は軽減されている。好ましくは、前記エネルギーのレーザ照射により受像シート上に転写された画像形成層（以下、「転写画像形成層」という。）の三次元表面粗さ  $R_a$  は  $0.15 \mu\text{m}$  以下である。

【0013】転写画像形成層の三次元自乗平均粗さ  $R_q$  は、 $0.3 \mu\text{m}$  以下であるのが好ましい。また、転写画像形成層の光沢度は  $37$  以上であるのが好ましい。

【0014】転写画像形成層の表面の平滑性を維持し、三次元表面粗さ  $R_a$  を前記範囲に調整するには、例えば、画像形成層に添加剤を含有させる方法が挙げられる。特に、画像形成層に、ワックス系化合物、または可塑剤等の添加剤を含有させると、転写画像の解像度等の諸特性を低下させることなく、画像形成層の感度を向上でき、転写ムラを防止し、転写画像形成層の三次元表面粗さ  $R_a$  を容易に前記範囲に調整できるので好ましい。

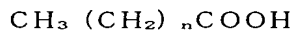
【0015】ワックス系化合物としては、鉱物系のワックス類や天然ワックス類、合成ワックス類が挙げられる。鉱物系のワックスの例としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、エステルワックス、酸化ワックス等の石油ロウ、モンタンロウ、オゾケライト、セレンシン等を挙げることができる。なかでも、パラフィンワックスが好ましい。パラフィンワックスは、石油から分離されるものであり、その融点によって各種のものが市販されている。天然ワックスの例として

は、カルナバロウ、木ロウ、オウリキュリーロウ、エスパロウ等の植物ロウ、密ロウ、昆虫ロウ、セラックロウ、鯨ロウ等の動物ロウが挙げられる。

【0016】合成ワックスは、一般に滑剤として用いられ、通常は高級脂肪酸系の化合物からなる。このような合成ワックスの例としては、下記のものがある。

#### 1) 脂肪酸系ワックス

下記一般式で表される直鎖の飽和脂肪酸：



前記式中、 $n$  は 6～28 の整数を示す。具体例としては、ステアリン酸、ベヘン酸、パルミチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アゼライン酸等が挙げられる。

#### 2) 脂肪酸エステル系ワックス

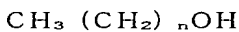
前記脂肪酸のエステル：具体例としては、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ラウリル、ベヘン酸エチル、ベヘン酸ヘキシル、ミリスチン酸ベヘニル等が挙げられる。

#### 3) 脂肪酸アミド系ワックス

前記脂肪酸のアミド：具体例としては、ステアリン酸アミド、ラウリン酸アミド等が挙げられる。

#### 4) 脂肪族アルコール系ワックス

下記一般式で表される直鎖飽和脂肪族アルコール：



前記一般式中、 $n$  は 6～28 の整数を表す。具体例としては、ステアリルアルコール等が挙げられる。

【0017】前記 1)～4) の合成ワックスのなかでも、特にステアリン酸アミド、ラウリン酸アミド等の高級脂肪酸アミドが好適である。尚、前記ワックス系化合物は、所望により単独もしくは適宜組合せて使用することができる。

【0018】可塑剤としては、エステル化合物が好ましく、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ- $n$ -オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノニル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)等のリン酸トリエステル類等、公知の可塑剤が挙げられるが、これらの中でもビニルモノマーのエステル、特に、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルが、添加による転写感度の向上や転写ムラの改良効果、及び破断伸びの調節効果が大きい点で好ましい。

【0019】前記可塑剤として用いられるエステル化合物としては、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート等が挙げられる。また、可塑剤は、高分子であってもよく、なかでもポリエステルは、添加効果が大きい

点、および保存条件下で拡散し難い点等で好ましい。ポリエステル等の例としては、セバシン酸系ポリエステルやアジピン酸系ポリエステル等が挙げられる。尚、画像形成層中に含有させる前記添加剤は、これらに限定されるものではなく、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0020】画像形成層中の前記添加剤の含有量が多すぎると、転写画像の解像度が低下したり、画像形成層自身の膜強度が低下したり、光熱変換層と画像形成層の密着力の低下による未露光部の受像シートへの転写が起きる場合がある。このような観点から、前記添加剤の添加量としては、ワックス系化合物を用いる場合は、画像形成層中の全固形分の 0.1～30 重量%含有させるのが好ましく、1～20 重量%以下含有させるのがより好ましい。また、可塑剤を用いる場合は、画像形成層中の全固形分の 0.1～20 重量%含有させるのが好ましく、0.1～10 重量%含有させるのがより好ましい。

【0021】以下、本発明の熱転写シートを構成している支持体、光熱変換層、及び画像形成層、さらに所望により設けられるその他の層について詳述する。

〔支持体〕熱転写シートの支持体の材料には特に限定はなく、各種の支持体材料を目的に応じて用いることができる。支持体材料の好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体等の合成樹脂材料を挙げることができる。中でも、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。なお、本発明の熱転写シートをレーザ記録を利用したカラープルーフの作製に用いる場合には、熱転写シートの支持体はレーザ光を透過させる透明な合成樹脂材料から形成するのが好ましい。

【0022】熱転写シートの支持体には、その上に設けられる光熱変換層との密着性を向上させるために、表面活性化処理及び／又は一層又は二層以上の下塗層の付設を行なうことが好ましい。表面活性化処理の例としては、グロー放電処理、コロナ放電処理等を挙げることができる。下塗層の材料としては、支持体と光熱変換層の両表面に高い接着性を示し、かつ熱伝導性が小さく、また耐熱性に優れたものであることが好ましい。そのような下塗層の材料の例としては、スチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ゼラチン等を挙げることができる。下塗層全体の厚さは通常 0.01～2  $\mu\text{m}$  である。また、熱転写シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、必要に応じて、反射防止層等の各種の機能層の付設、あるいは表面処理を行なうこともできる。

【0023】〔光熱変換層〕前記光熱変換層は、光熱変換物質、およびバインダ樹脂を含有し、更に所望により、その他の成分を含有する。前記光熱変換物質は、照

射される光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有する物質である。一般的には、レーザ光を吸収することのできる色素(顔料を含む。以下、同様である。)である。赤外線レーザにより画像記録を行う場合は、光熱変換物質としては、赤外線吸収色素を用いるのが好ましい。前記色素の例としては、カーボンブラック等の黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン等の可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスク等の高密度レーザ記録のレーザ吸収材料として使用される有機染料(インドレニン染料等のシアニン染料、アントラキノン系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料)、およびジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物色素を挙げることができる。中でも、シアニン系色素は、赤外線領域の光に対して、高い吸光係数を示すので、光熱変換物質として使用すると、光熱変換層を薄層化することができ、その結果、熱転写シートの記録感度をより向上させることができるので好ましい。光熱変換物質としては、色素以外にも、黒化銀等の粒子状の金属材料等、無機材料を用いることもできる。

【0024】光熱変換層に含有されるバインダ樹脂としては、支持体上に層を形成し得る強度を少なくとも有し、高い熱伝導率を有する樹脂が好ましい。さらに、画像記録の際に、光熱変換物質から生じる熱によっても分解しない、耐熱性を有する樹脂であると、高エネルギーの光照射を行っても、光照射後の光熱変換層の表面の平滑性を維持でき、表面粗さ  $R_a$  を前記範囲に容易に調整できるので好ましい。具体的には、熱分解温度(TGA法で  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で、空気気流中で5%重量減少する温度)が  $400^\circ\text{C}$  以上の樹脂が好ましく、前記熱分解温度が  $500^\circ\text{C}$  以上の樹脂がより好ましい。また、バインダ樹脂は、 $200^\circ\text{C}$  以上  $400^\circ\text{C}$  以下のガラス転移温度を有するのが好ましく、 $250^\circ\text{C}$  以上  $350^\circ\text{C}$  以下のガラス転移温度を有するのがより好ましい。ガラス転移温度が  $200^\circ\text{C}$  より低いと、形成される画像にカブリが発生する場合があります、 $400^\circ\text{C}$  より高いと、樹脂の溶解性が低下し、生産効率が低下する場合がある。尚、

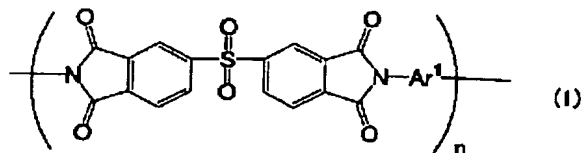
光熱変換層のバインダ樹脂の耐熱性(例えば、熱変形温度や熱分解温度)は、光熱変換層上に設けられる他の層に使用される材料と比較して、より高いのが好ましい。

【0025】具体的には、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール等のビニル系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、尿素/メラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリイミド樹脂が好ましい。

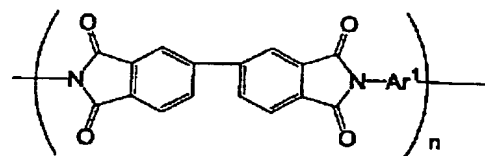
【0026】特に、下記一般式(I)~(VII)で表されるポリイミド樹脂は、有機溶媒に可溶であり、これらのポリイミド樹脂を使用すると、熱転写シートの生産性が向上するので好ましい。また、光熱変換層用塗布液の粘度安定性、長期保存性、耐湿性が向上する点でも好ましい。

【0027】

【化1】



(I)

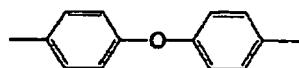


(II)

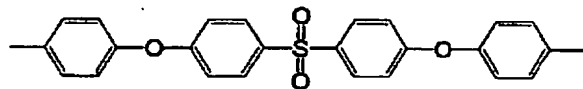
【0028】前記一般式(I)及び(II)中、 $\text{Ar}^1$  は、下記構造式(1)~(3)で表される芳香族基を示し、 $n$  は、10~100の整数を示す。

【0029】

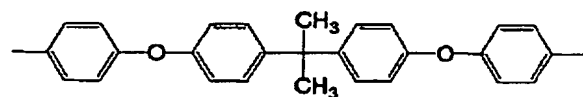
【化2】



(1)



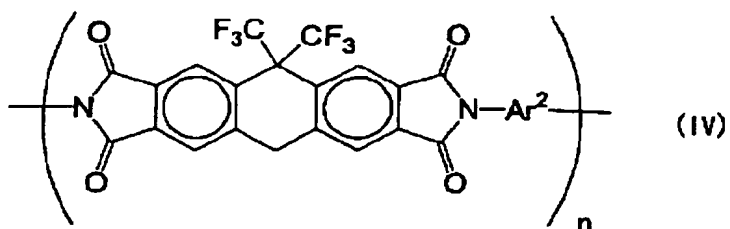
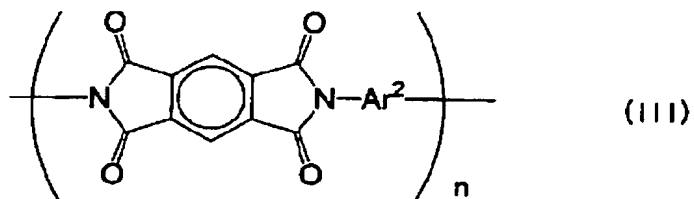
(2)



(3)

【0030】

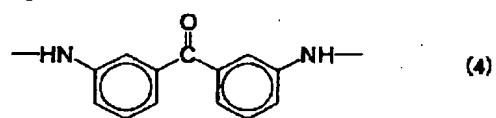
【化3】



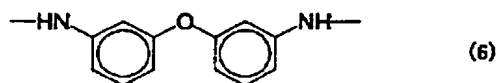
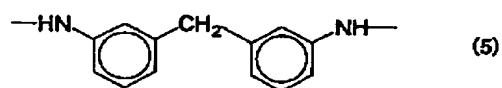
【0031】前記一般式 (III) 及び (IV) 中、 $Ar^2$  は、下記構造式 (4) ~ (7) で表される芳香族基を示し、 $n$  は、10~100の整数を示す。

【0033】  
【化5】

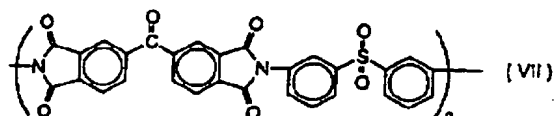
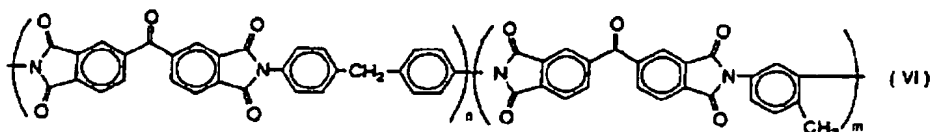
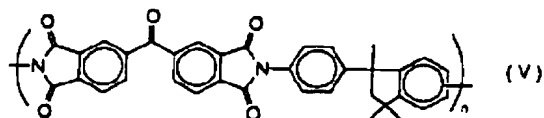
【0032】  
【化4】



20



30



【0034】前記一般式 (V) ~ (VII) 中、 $n$ 、および  $m$  は 10 ~ 100 の整数を示す。式 (VI) において、 $n : m$  の比は 6 : 4 ~ 9 : 1 である。

【0035】尚、樹脂が有機溶媒に可溶であるか否かを判断する目安としては、25℃において、樹脂が  $N$ -メチルピロリドン 100 重量部に対して、10 重量部以上溶解することを基準とし、10 重量部以上溶解する場合は、光熱変換層用の樹脂として好ましく用いられる。より好ましくは、 $N$ -メチルピロリドン 100 重量部に対して、100 重量部以上溶解する樹脂である。

【0036】光熱変換層は、光熱変換物質とバインダ樹脂とを溶解した塗布液を調製し、これを支持体上に塗布し、乾燥することにより設けることができる。ポリイミド樹脂を溶解するための有機溶媒としては、例えば、 $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、ジグライム、キシレン、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサラン、ジメチルアセテート、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホオキサイド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、エタノール、メタノール等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。乾燥は、通常、300℃以下の温度で行い、200℃以下の温度で行うのが好ましい。支持体として、ポリエチレンテレフタレートを使用する場合は、80 ~ 150℃の温度で乾燥するのが好ましい。

【0037】光熱変換層におけるバインダ樹脂の量が少なすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、形成画像が受像シートに転写される際に、光熱変換層と一緒に転写されやすくなり、画像の混色の原因となる。またポリイミド樹脂が多すぎると、一定の光吸収率を達成するため

に光熱変換層の層厚が大きくなって、感度低下を招きやすい。光熱変換層における光熱変換物質とバインダ樹脂の固形分重量比は、1 : 20 ~ 2 : 1 であるのが好ましく、特に、1 : 10 ~ 2 : 1 であるのがより好ましい。また、光熱変換層を薄層化すると、前記した様に、熱転写シートを高感度化できるので好ましい。光熱変換層は、0.03 ~ 1.0 μm であるのが好ましく、0.05 ~ 0.5 μm であるのがより好ましい。また、光熱変換層は、波長 830 nm の光に対して、0.7 ~ 1.5 の光学濃度を有していると、画像形成層の転写感度が向上するので好ましく、前記波長の光に対して 0.8 ~ 1.2 の光学濃度を有しているとより好ましい。

【0038】〔画像形成層〕画像形成層は、受像シートに転写されて画像を形成するための顔料を少なくとも含有し、さらに、層を形成するためのバインダ樹脂、および所望により、その他の成分を含有する。顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる等の特性を有しているので、用途に応じて、適宜選択すればよい。本発明の熱転写シートを印刷色校正用に用いる場合には、印刷インキに一般に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、およびブラックと一致するか、あるいは色調に近い有機顔料が好適に使用される。またその他にも、金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。画像形成層に用いられる顔料を、色相別に分けて、以下に列挙するが、これらに限定されるものではない。

【0039】1) 黄色顔料

ハンザイエロー G、ハンザイエロー 5 G、ハンザイエロ



ー10G、ハンザイエローA、ピグメントイエローL、パーマネントイエローNCG、パーマネントイエローFGL、パーマネントイエローHR。

## 2) 赤色顔料

パーマネントレッド4R、パーマネントレッドF2R、パーマネントレッドFRL、レーキレッドC、レーキレッドD、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、アリザリンレーキ、ローダミンレーキB。

## 3) 青色顔料

フタロシアニンブルー、ビクトリアブルーレーキ、ファーストスカイブルー。

## 4) 黒色顔料

カーボンブラック。

【0040】画像形成層のバインダ樹脂としては、軟化点が40℃～150℃の非晶質有機高分子重合体が好ましい。前記非晶質有機高分子重合体としては、例えばブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 $\alpha$ -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル及びアクリル酸、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体を用いることができる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。

【0041】画像形成層は、顔料を30～70重量%含有しているのが好ましく、30～50重量%含有しているのがより好ましい。また、画像形成層は、樹脂を70～30重量%含有しているのが好ましく、70～40重量%含有しているのがより好ましい。

【0042】前記可塑剤は、画像形成層において、顔料と樹脂の総量と、可塑剤との重量比が、一般的には、100:1～100:3、好ましくは100:1.5～100:2となるように用いられる。画像形成層には、更に必要に応じて、界面活性剤、増粘度剤等が添加される。

【0043】画像形成層は、顔料と前記バインダ樹脂等とを溶解または分散した塗布液を調製し、これを光熱変換層上（光熱変換層上に下記感熱剥離層が設けられている場合は、該層上）に塗布し、乾燥することにより設けることができる。塗布液の調製に使用される溶媒として

は、*n*-プロピルアルコール、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル(MFG)、メタノール等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。

【0044】画像形成層の層厚（乾燥層厚）は0.1～1.5 $\mu$ mであるのが好ましく、0.3～1.0 $\mu$ mであるのがより好ましく、0.3～0.5 $\mu$ mであるのがさらに好ましい。画像形成層の層厚が1.5 $\mu$ mを超えると、転写ムラが生じて、転写画像の画像濃度が低下したり、転写画像の解像力が低下する傾向がある。一方、0.1 $\mu$ m未満であると、膜自身の強度が低下する傾向がある。また、画像形成層の60℃における破断伸びが100%以上であると、転写ムラが生じず、転写画像形成層の表面粗さRaを前記範囲に容易に調整できるので好ましい。さらに、画像形成層の23℃における破断伸びが10%以下であると、転写画像の解像度が向上するので好ましい。前記可塑剤、ワックス、および脂肪族アミド等の添加剤を画像形成層に含有させることによって、各温度における破断伸びを前記範囲に調整することができる。

【0045】本発明の熱転写シートの光熱変換層の上には、光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生するか、付着水等を放出し、これにより光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める感熱材料を含む感熱剥離層を設けることができる。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生する化合物（ポリマーまたは低分子化合物）、水分等の易気化性気体を相当量吸収若しくは吸着している化合物（ポリマーまたは低分子化合物）等を用いることができる。これらは併用してもよい。

【0046】熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーの例としては、ニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリオレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているポリイソブチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているエチルセルロース等のセルロースエステル、水分等の揮発性化合物が吸着されているゼラチン等の天然高分子化合物等を挙げることができる。熱により分解若しくは変質して気体を発生する低分子化合物の例としては、ジアゾ化合物やアジド化のような発熱分解して気体を発生する化合物を挙げることができる。なお、上記のような、熱による感熱材料の分解や変質等は280℃以下で発生することが好ましく、特に230℃以下で発生することが好ましい。

【0047】感熱剥離層の感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダーと組合せることが望ましい。バインダーとしては、上記のそれ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーを用いるこ

ともできるが、そのような性質を持たない通常のポリマーバインダーを使用することもできる。感熱性の低分子化合物とバインダーとを併用する場合には、前者と後者の重量比は0.02:1~3:1であることが好ましく、0.05:1~2:1であることがさらに好ましい。感熱剥離層は、光熱変換層を、そのほぼ全面にわたって被覆していることが望ましく、その厚さは一般に0.03~1 $\mu$ mであり、0.05~0.5 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。

【0048】支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、画像形成層がこの順に積層された構成の熱転写シートの場合には、感熱剥離層は、光熱変換層から伝えられる熱により分解、変質し、気体を発生する。そして、この分解あるいは気体発生により、感熱剥離層が一部消失するか、あるいは感熱剥離層内で凝集破壊が発生し、光熱変換層と画像形成層との間の結合力が低下する。このため、感熱剥離層の挙動によっては、その一部が画像形成層に付着して、最終的に形成される画像の表面に現われ、画像の混色の原因となることがある。従って、そのような感熱剥離層の転写が発生しても、形成された画像に目視的な混色が現われないように、感熱剥離層はほとんど着色していないこと、即ち、可視光に対して高い透過性を示すことが望ましい。具体的には、感熱剥離層の光吸収率が、可視光に対し、50%以下、好ましくは10%以下である。尚、本発明の熱転写シートには、独立した感熱剥離層を設ける代わりに、前記の感熱材料を光熱変換層塗布液に添加して光熱変換層を形成し、光熱変換層と感熱剥離層とを兼ねるような構成とすることもできる。

【0049】本発明の熱転写シートは、下記の実像シートと組み合わせられて使用され得る。

〔実像シート〕実像シートは、通常、支持体と、その上に、1以上の実像層が設けられ、所望により、支持体と実像層との間にクッション層、剥離層、および中間層のいずれか1層または2層以上を設けた構成である。また、支持体の実像層とは反対側の面に、バック層を有すると、搬送性の点で好ましい。

【0050】前記支持体としては、プラスチックシート、金属シート、ガラスシート、紙等のような通常のシート状の基材が挙げられる。プラスチックシートの例としては、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリカーボネートシート、ポリエチレンシート、ポリ塩化ビニルシート、ポリ塩化ビニリデンシート、ポリスチレンシート、スチレン-アクリロニトリルシート、ポリエステルシート等を挙げることができる。また、紙としては印刷本紙、コート紙等を用いることができる。

【0051】支持体が、微小な空隙（ボイド）を有すると、カールを防止でき、画質を向上させることができるので好ましい。このような支持体は、例えば、熱可塑性樹脂と、無機顔料や前記熱可塑性樹脂と非相溶性の高分

子等からなる填料とを混合した混合溶解物を、溶解押出機によって単層または多層のフィルムとし、さらに1ないし2軸に延伸することにより作製することができる。この場合、樹脂および填料の選定、混合比率、延伸条件などによって空隙率が決定される。

【0052】前記熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、およびポリエチレンテレフタレート樹脂が、結晶性が良く、延伸性が良く、ボイドの形成も容易であるので好ましい。前記ポリオレフィン樹脂、またはポリエチレンテレフタレート樹脂を主成分とし、それに適宜少量の他の熱可塑性樹脂を併用することが好ましい。前記填料として用いられる無機顔料としては、平均粒径が1 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下のものが好ましく、炭酸カルシウム、クレー、けいそう土、酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ等を用いることができる。また、填料として用いられる非相溶性の樹脂としては、熱可塑性樹脂としてポリプロピレンを用いる場合は、ポリエチレンテレフタレートとを填料として組み合わせるのが好ましい。尚、支持体における、無機顔料等の填料の含有率は、体積で2~30%程度が一般的である。

【0053】実像シートの支持体の厚さは、通常10~400 $\mu$ mであり、25~200 $\mu$ mであるのが好ましい。また、支持体の表面は、実像層（あるいはクッション層）との密着性、または熱転写シートの画像形成層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理が施されていてもよい。

【0054】実像シートの表面には、画像形成層を転写し、これを固定するために、支持体上に、実像層を1以上設けることが好ましい。実像層は有機重合体バインダーを主体として形成される層であるのが好ましい。前記バインダーは、熱可塑性樹脂であることが好ましく、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系モノマーの単独重合体およびその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等のようなビニル系モノマーの単独重合体およびその共重合体、ポリエステル、ポリアミド等のような縮合系ポリマー、ブタジエン-スチレン共重合体のようなゴム系ポリマーを挙げることができる。実像層のバインダーは、画像形成層との間の適度な接着力を得るために、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が90℃より低いポリマーであることが好ましい。このために、実像層に可塑剤を添加することも可能である。また、バインダーポリマーは、シート間のブロッキングを防ぐために、その $T_g$ が30℃以上であることが好ましい。実像層のバインダーポリマーとしては、レーザー記録時の画像形成層との密着性を向上させ、感度や画像強度を向上させ

る点で、画像形成層のバインダーポリマーと同一、若しくは類似のポリマーを用いることが特に好ましい。

【0055】受像層上に一旦画像を形成した後、印刷本紙等へ再転写する場合には、受像層の少なくとも一層を光硬化性材料から形成することも好ましい。このような光硬化性材料の組成としては、例えば、a) 付加重合によって光重合体を形成しうる多官能ビニル又はビニリデン化合物の少なくとも一種からなる光重合性モノマー、b) 有機ポリマー、c) 光重合開始剤、および必要に応じて熱重合禁止剤等の添加剤からなる組合せを挙げることができる。上記の多官能ビニルモノマーとしては、ポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル（例えば、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート）が用いられる。

【0056】有機ポリマーとしては前記受像層形成用ポリマーが挙げられる。また、光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン等の通常の光ラジカル重合開始剤が、層中の0.1～20重量%の割合で用いられる。

【0057】受像層の厚みは0.3～7 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.7～4 $\mu\text{m}$ である。0.3 $\mu\text{m}$ 以下の場合、印刷本紙への再転写の際に膜強度が不足し破れ易い。厚すぎると、本紙再転写後の画像の光沢が増し、印刷物への近似性が低下する。

【0058】支持体と受像層との間に、クッション層を設けてもよい。クッション層を設けると、レーザー熱転写時に画像形成層と、受像層の密着性を向上させ、画質を向上させることができる。また、記録時、熱転写シートと受像シートとの間に異物が混入しても、クッション層の変形作用により、受像層と画像形成層の空隙が小さくなり、結果として白ヌケ等の画像欠陥サイズを小さくすることもできる。さらに、画像を転写形成した後、これを別に用意した印刷本紙等に転写する場合、紙凹凸表面に応じて受像表面が変形するため、受像層の転写性を向上することができ、また被転写物の光沢を低下させることによって、印刷物との近似性も向上させることができる。

【0059】クッション層は、受像層に応力が加えられた際に変形し易い構成であり、前記効果を達成するには、低弾性率を有する材料、ゴム弾性を有する材料あるいは加熱により容易に軟化する熱可塑性樹脂からなるのが好ましい。クッション層の弾性率としては、室温で10～500 $\text{kgf/cm}^2$ 以下、特に好ましくは30～150 $\text{kgf/cm}^2$ であるのが好ましい。また、ゴム等の異物をめり込ませるためには、JIS K2530で定められた針入度（25℃、100g、5秒）が10以上であることが好ましい。また、クッション層のガラス転移温度は80℃以下、好ましくは25℃以下である。これらの物性、例えば、Tgを調節するために可塑

剤をポリマーバインダー中に添加することも好適に行うことができる。

【0060】クッション層のバインダーとして用いられる具体的な材料としては、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、天然ゴム等のゴム類の他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。尚、クッション層の厚みは使用する樹脂その他の条件により異なるが、通常3～100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～52 $\mu\text{m}$ である。

【0061】受像層とクッション層はレーザー記録の段階までは接着している必要があるが、画像を印刷本紙に転写するために、剥離可能に設けられていることが好ましい。剥離を容易にするためには、クッション層と受像層の間に剥離層を厚み0.1～2 $\mu\text{m}$ 程度で設けることも好ましい。この剥離層は、受像層塗布時の塗布溶剤のバリアーとしての機能を持つことが好ましい。

【0062】本発明の熱転写シートと組み合わせられる受像シートは、受像層がクッション層を兼ねた構成であってもよく、その場合は、受像シートは、支持体/クッション性受像層、あるいは支持体/下塗り層/クッション性受像層の構成であってもよい。この場合も、印刷本紙への再転写が可能のようにクッション性受像層が剥離可能に設けられていることが好ましい。この場合印刷本紙へ再転写後の画像は光沢に優れた画像となる。尚、クッション性受像層の厚みは5～100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～40 $\mu\text{m}$ である。

【0063】また、受像シートには、支持体の受像層が設けられている面とは反対側の面に、バック層を設けると、受像シートの搬送性が良化するので好ましい。前記バック層には、界面活性剤や酸化錫微粒子等による帯電防止剤、酸化珪素、PMMA粒子等によるマット剤を添加すると、記録装置内での搬送性を良化させる点で好ましい。前記添加剤はバック層のみならず、必要によって受像層その他の層に添加することもできる。添加剤の種類についてはその目的により一概には規定できないが、例えば、マット剤の場合、平均粒径0.5～10 $\mu\text{m}$ の粒子を層中、0.5～80%程度添加することができる。帯電防止剤としては、層の表面抵抗が23℃、50%RHの条件で $10^{12}\Omega$ 以下、より好ましくは $10^9\Omega$ 以下となるように、各種界面活性剤、導電剤の中から適宜選択して用いることができる。

【0064】前記熱転写シートと前記受像シートは、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを重ね合わせた積層体として、画像形成に利用され得る。熱転写シートと受像シートとの積層体は、各種の方法によって形成することができる。例えば、熱転写シートの画像

形成層と受像シートの受像層とを重ねて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温度は160℃以下、もしくは130℃が好ましい。

【0065】積層体を得る別の方法として、真空密着法も好適に用いられる。真空密着法は、真空引き用のサクシオン孔が設けられたドラムの上に、先ず受像シートを巻き付け、次いでその受像シートよりややサイズの大きな熱転写シートを、スクイーズローラーで空気を均一に押し出しながら受像シートに真空密着させる方法である。また別の方法としては、金属ドラムの上に受像シートを引っ張りつつ機械的に貼り付け、更にその上に熱転写シートを同様に機械的に引っ張りつつ貼り付け、密着させる方法もある。これらの方法の中で、ヒートローラー等の温度制御が不要で、迅速・均一に積層しやすい点で、真空密着法が特に好ましい。

【0066】〔画像形成方法〕熱転写シートの画像形成層の表面に、受像シートを積層した画像形成用積層体を用意する。熱転写シートの画像形成層と、受像シートの受像層とを対向させて熱転写シートと受像シートを積層する。該積層体の熱転写シートの支持体側から、レーザ光を画像様に時系列的に照射すると、熱転写シートの光熱変換層のレーザ光照射領域が発熱し、画像形成層との密着力が低下する。その後、受像シートと熱転写シートとを剥離すると、画像形成層のレーザ光照射領域が、受像シートの受像層上に転写される。

【0067】熱転写シートと受像シートの接合は、レーザ光照射操作の直前に行なってもよい。このレーザ光照射操作は、通常、画像形成用積層体の受像シート側を、記録ドラム（内部に真空形成機構を有し、表面に多数の微小の開口部を有する回転ドラム）の表面に真空引きにより密着させ、その状態で外側、すなわち熱転写シート側よりレーザ光を照射させることにより行なわれる。レーザ光の照射はドラムの幅方向に往復するように走査し、その照射操作中はドラムを一定の角速度で回転させる。

【0068】光照射に用いられるレーザ光としては、アルゴンイオンレーザ光、ヘリウムネオンレーザ光、ヘリウムカドミウムレーザ光などのガスレーザ光、YAGレーザ光などの固体レーザ光、半導体レーザ光、色素レー\*

〔光熱変換層用塗布液組成〕

- ・赤外線吸収色素 10部  
（「NK-2014」、日本感光色素（株）製）
- ・ポリイミド樹脂 40部  
（「リカコートSN-20」、新日本理化（株）製、熱分解温度 510℃）
- ・N、N-ジメチルホルムアミド 2160部
- ・界面活性剤 1部  
（「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業社製）

【0071】2）支持体表面への光熱変換層の形成  
厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム

\*ザ光、エキシマレーザ光などの直接的なレーザ光が利用される。あるいは、これらのレーザ光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光なども用いることができる。本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法においては、出力パワーや変調のしやすさなどを考慮すると、半導体レーザを用いることが好ましい。また、本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法では、レーザ光は、光熱変換層上でのビーム径が5～50μm（特に6～30μm）の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は1m/秒以上（特に3m/秒以上）とすることが好ましい。

【0069】前記画像形成方法は、黒色マスクの製造、あるいは単色画像の形成に利用することができるが、さらに、多色画像の形成にも有利に利用することができる。多色画像を形成する方法としては、例えば、以下の工程を経る方法が挙げられる。例えば、相互に異なる色相を有する色剤を含む画像形成層を有する熱転写シートを用意し、これと、受像シートとを組み合わせた画像形成用積層体を独立に三種（三色、例えば、シアン、マゼンタ、イエロー）あるいは四種（四色、例えば、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック）製造する。各々の積層体に、例えば、色分解フィルタを介して、画像に基づくデジタル信号に従うレーザ光照射を行い、それに続いて、熱転写シートと受像シートとを剥離し、各受像シートに各色の色分解画像を独立に形成する。次に、形成された各々の色分解画像を、別に用意した印刷紙等の実際の支持体、もしくはそれに近似した支持体上に順次積層させることにより、多色の画像を形成することができる。

【0070】

【実施例】以下に、実施例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によってなんら制限されるものではない。尚、文中で特に断りのない限り「部」は「重量部」を意味する。

（実施例1）

<熱転写シートの作製>

1）光熱変換層塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して光熱変換層用塗布液を調製した。

の一方の表面（中心線平均粗さ0.04μm）上に、前記光熱変換層用塗布液を、回転塗布機（ホワイラー）を

用いて塗布した後、塗布物を120℃のオーブン中で2分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層は、波長830nm付近に吸収があり、その吸光度（光学濃度：OD）を島津社製UV-可視分光光度計UV-2400で測定したところ、OD=0.8であった。膜厚は、走査型電子顕微鏡により、光熱変換層の断面を観察したところ、平均で0.3μmで\*

〔マゼンタ顔料分散母液組成〕

- ・ポリビニルブチラール 12.6部  
（「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業（株）製、ビカット軟化点57℃）
- ・顔料 2.3部  
（マゼンタ顔料（Pigment Red 57-1、「リオノールレッド6B-4290G」））
- ・顔料 12.7部  
（「シマダリアントカーミン6B-229」、大日本インキ化学工業（株）製）
- ・分散剤 0.8部  
（「ソルスパスS-20000」、ICI（株）製）
- ・n-プロピルアルコール 140部

【0073】次に、下記の成分をスターラーで攪拌しながら混合して、マゼンタ画像形成層用塗布液を調製し ※20

〔マゼンタ画像形成層用塗布液組成〕

- ・上記マゼンタ顔料分散母液 164部
- ・ポリビニルブチラール 6.0部  
（「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業（株）製、ビカット軟化点57℃）
- ・ワックス系化合物 2.1部  
（ステアリン酸アミド）
- ・ノニオン系界面活性剤 0.7部  
（「ケミスタット1100」、三洋化成（株）製）
- ・ロジン 3.1部  
（「KE-311」、荒川化学（株）製）
- ・界面活性剤 1.3部  
（「メガファックF-176P」、大日本インキ化学工業社製）
- ・n-プロピルアルコール 836部
- ・メチルエチルケトン 325部

得られたマゼンタ画像形成層用塗布液中の粒子を、レーザ散乱方式の粒度分布測定器を用いて測定したところ、平均粒径0.29μmであり、1μm以上の粒子の割合は、0.5%であった。

【0074】4）光熱変換層表面へのマゼンタ画像形成層の形成

前記の光熱変換層の表面に、上記マゼンタ画像形成層用塗布液をホワイラーを用いて1分間塗布した後、塗布物を100℃のオーブン中で2分間乾燥して、光熱変換層の上にマゼンタ画像形成層を形成した。以上の工程により、支持体上に、光熱変換層、およびマゼンタ画像形成層がこの順で設けられた熱転写シートMを作製した。

【0075】熱転写シートMのマゼンタ画像形成層の光学濃度（光学密度：OD）を、マクベス濃度計「TD-904」（Greenフィルター）で測定したところ、

\*あった。

【0072】3）マゼンタ画像形成層用塗布液の調製  
下記の各成分を、ニーダーのミルに入れ、少量の溶剤を添加しつつ剪断力を加え、分散前処理を行った。その分散物に、更に溶剤を加えて、最終的に下記組成となるように調製し、サンドミル分散を2時間行い、顔料分散母液を得た。

OD=0.68であった。また、マゼンタ画像形成層の膜厚を測定したところ、平均で0.3μmであった。さらに、マゼンタ画像形成層の60℃および23℃における破断伸びは、各々202%、0.89%であった。尚、各温度における破断伸びは、以下の方法で測定した。固形分濃度20重量%程度に調製したトナー塗布液をホワイラー塗布し約20μmの膜厚のトナー膜を作成した。引っ張り試験はテンシロン（オリエンテック製「RTM-50」）を用い、クロスヘッドスピード 1mm/min、チャック間 20mm、サンプル幅 5mm、測定温度は室温、及び60℃の条件で行った。破断するまで測定し、破断点における応力、伸びを求めた。以下、実施例2～4、および比較例1において同様である。

【0076】・転写画像形成層の三次元表面粗さRaの

## 測定

直径1mmの真空セクション孔(3cm×8cmのエリアに1個の面密度)が開けられている直径25cmの回転ドラムに、下記のようにして作製した受像シート(25cm×35cm)を巻き付け、吸着させた。次いで、30cm×40cmに切断した前記熱転写シートMを前記受像シートから均等にはみ出すように重ね、スクイーズローラでスクイーズさせつつ、セクション孔に空気が吸引されるように密着、積層させた。受像シートの受像層と熱転写シートの画像形成層を接触させて積層した。セクション孔が塞がれた状態での減圧度は、1気圧に対して-150mmHgであった。前記ドラムを回転させ、ドラム上での積層体の表面に、外側から波長830nmの半導体レーザ光を、光熱変換層の表面で7μmのスポットになるように集光し、回転ドラムの回転方向(主走査方向)に対して、直角方向に移動させながら(副走査)、積層体へレーザ画像(画線)記録を行った。レーザ照射条件は、以下の通りである。

レーザパワー

110mW

\*

## 1) クッション性中間層用塗布液

- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (「MPR-TSL」、日信化学(株)製) 20部
- ・可塑剤(アジピン酸系ポリエステル) (「パラプレックスG-40」、CP. HALL. COMPANY社製) 10部
- ・界面活性剤 (「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製) 0.5部
- ・帯電防止剤 (「SAT-5 Super(IC)」、日本純薬(株)製) 0.3部
- ・メチルエチルケトン 60部
- ・トルエン 10部
- ・N,N-ジメチルホルムアミド 3部

## 【0079】

## 2) 受像層用塗布液

- ・ポリビニルブチラール (「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製) 8部
- ・帯電防止剤 (「サンスタット2012A」、三洋化成工業(株)製) 0.7部
- ・界面活性剤 (「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製) 0.1部
- ・n-プロピルアルコール 20部
- ・メタノール 20部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 50部

【0080】小幅塗布機を用いて、白色PET支持体(「ルミラーE-68L」、東レ(株)製、厚み135μm)上に、上記のクッション性中間層形成用塗布液を塗布し、塗布層を乾燥し、次に受像層用塗布液を塗布し、乾燥した。乾燥後のクッション性中間層の膜厚が約20μm、受像層の膜厚が約2μmとなるように塗布量を調節した。作成した材料は、ロール形態で巻き取り、1週間室温で保存後、前記測定に用いた。

## \*主走査速度

8m/秒

## 副走査ピッチ

6.35μm

## 環境温湿度

25℃、50%RH

【0077】前記レーザ記録が終了した積層体を、ドラムから取り外し、受像シートを熱転写シートから手で引き剥がしたところ、熱転写シートの画像形成層の光照射領域のみが、熱転写シートから受像シートに転写されているのが確認された。受像シート上に転写された転写画像形成層のベタ画像部分の三次元表面粗さRaを、三次元表面粗さ計(「サーフコム575A」、東京精密社)で測定したところ、Raは0.12μmであった。尚、測定条件は以下の通りである。

## 高さ方向倍率

20000倍

## 移動速度

0.12mm/秒

【0078】<転写画像形成層の三次元中心線平均粗さRaの測定時に用いた受像シートの作製>下記の組成のクッション性中間層用塗布液、および受像層用塗布液を調製した。

【0081】<画像濃度の評価>次に、前記レーザ照射条件を以下の条件に代えて、画像記録を行い、転写画像を得た。用いた受像シートは、三次元表面粗さRaの測定時に用いた受像シートと同様である。

## レーザパワー

110mW

## 主走査速度

6m/秒

## 副走査ピッチ

6.35μm

## 環境温湿度

25℃、50%RH

得られた転写画像の画像濃度を反射マクベス濃度計「RD-918」(Greenフィルター)を用いて測定したところ、反射濃度(OD)が1.45であった。尚、画像濃度が1.4以上であると、実用上十分な濃度である。

【0082】(実施例2) 実施例1の熱転写シートの作製において、画像形成層用塗布液の調製に使用したステアリン酸アミドを、ペンタエリスリトールテトラアクリレートに代えた以外は、実施例1と同様にして熱転写シートを作製した。得られた熱転写シートのマゼンタ画像形成層の光学濃度を、実施例1と同様にして測定したところ、OD=0.67であった。さらに、画像形成層の60℃および23℃における破断伸びを実施例1と同様に測定したところ、各々230%、0.96%であった。さらに、実施例1と同様に転写画像層の三次元表面粗さRaを測定したところ、0.11μmであった。得られた熱転写シートを用いて、実施例1と同様に転写画像の画像濃度を測定したところOD=1.47であった。

【0083】(実施例3) 実施例1の熱転写シートの作製において、画像形成層用塗布液の調製に使用したステアリン酸アミドを、「パラプレックスG-25」(セバシン酸系ポリエステル)に代えた以外は、実施例1と同様にして熱転写シートを作製した。得られた熱転写シートのマゼンタ画像形成層の光学濃度を、実施例1と同様にして測定したところ、OD=0.67であった。さらに、画像形成層の60℃および23℃における破断伸びを実施例1と同様に測定したところ、各々180%、0.77%であった。さらに、実施例1と同様に転写画像層の表面粗さRaを測定したところ、0.13μmであった。得られた熱転写シートを用いて、実施例1と同様に転写画像の画像濃度を測定したところ、OD=1.43であった。

【0084】(実施例4) 実施例1の熱転写シートの作製において、画像形成層用塗布液の調製に、新たにペン\*

[イエロー顔料分散母液組成]

・ポリビニルブチラール

9.78部

(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟化点57℃)

・顔料

17.8部

(イエロー顔料(C.I. P.Y. 14))

・分散助剤

0.8部

(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)

・n-プロピルアルコール

140部

【0087】次に、下記の成分をスターラーで攪拌しながら混合して、イエロー画像形成層用塗布液を調製し ※

[イエロー画像形成層用塗布液組成]

・上記イエロー顔料分散母液

180部

・ポリビニルブチラール

5.12部

(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟

\*タエリスリトールテトラアクリレート2.1部を追加した以外は、実施例1と同様にして熱転写シートを作製した。得られた熱転写シートのマゼンタ画像形成層の光学濃度を、実施例1と同様にして測定したところ、OD=0.67であった。さらに、画像形成層の60℃および23℃における破断伸びを実施例1と同様に測定したところ、各々340%、1.14%であった。さらに、実施例1と同様に転写画像層の三次元表面粗さRaを測定したところ、0.11μmであった。得られた熱転写シートを用いて、実施例1と同様に転写画像の画像濃度を測定したところ、OD=1.48であった。

【0085】(比較例1) 実施例1の熱転写シートの作製において、ステアリン酸アミドを使用しなかった以外は、実施例1と同様にして熱転写シートを作製した。得られた熱転写シートのマゼンタ画像形成層の光学濃度を、実施例1と同様にして測定したところ、OD=0.66であった。さらに、画像形成層の60℃および23℃における破断伸びを実施例1と同様に測定したところ、各々18%、0.36%であった。得られた熱転写シートの転写画像層の三次元表面粗さRaを測定したところ、0.35μmであった。得られた熱転写シートを用いて、実施例1と同様に転写画像の画像濃度を測定したところ、OD=1.33であった。

【0086】・多色画像の形成

次に、実施例1で用いた分散母液および画像形成層用塗布液を、以下の組成の分散母液および画像形成層用塗布液に代えた以外は、実施例1と同様にして、光熱変換層上にイエロー画像形成層を形成し、支持体上に、光熱変換層、およびイエロー画像形成層がこの順で設けられた熱転写シートYを作製した。該イエロー画像形成層の光学濃度をマクベス濃度計「TD-904」(Blueフィルター)で測定したところ、OD=1.71であった。さらに、実施例1と同様に転写画像の三次元表面粗さRaを測定したところ、0.14μmであった。

※た。

化点57℃)

- ・ワックス系化合物 (ステアリン酸アミド) 3. 2部
- ・ノニオン系界面活性剤 1. 1部  
(「ケミスタット1100」、三洋化成(株)製)
- ・ロジン 3. 38部  
(「KE-311」、荒川化学(株)製)
- ・界面活性剤 1. 1部  
(「メガファックF-176P」、大日本インキ化学工業社製)
- ・n-プロピルアルコール 1130部
- ・メチルエチルケトン 285部

【0088】実施例1で用いた分散母液および画像形成層用塗布液を、以下の組成の分散母液および画像形成層用塗布液に代えた以外は、実施例1と同様にして、光熱変換層上にシアン画像形成層を形成し、支持体上に、光熱変換層、およびシアン画像形成層がこの順で設けられ\*

[シアン顔料分散母液組成]

- ・ポリビニルブチラール 12. 6部  
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟化点57℃)
- ・顔料 15部  
(シアン顔料(Pigment Blue 15、「#700-10 FG CY-Blue」))
- ・分散助剤 0. 8部  
(「PW-36」、楠本化成(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 110部

【0089】次に、下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、シアン画像形成層用塗布液を調製し ※た。

[シアン画像形成層用塗布液組成]

- ・上記シアン顔料分散母液 118部
- ・ポリビニルブチラール 5. 2部  
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟化点57℃)
- ・ワックス系化合物 3. 8部  
(ステアリン酸アミド)
- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート 2. 1部
- ・ロジン 2. 8部  
(「KE-311」、荒川化学(株)製)
- ・界面活性剤 1. 7部  
(「メガファックF-176P」、大日本インキ化学工業社製)
- ・n-プロピルアルコール 821部
- ・メチルエチルケトン 382部

【0090】実施例1で用いた分散母液および画像形成層用塗布液を、以下の組成の分散母液および画像形成層用塗布液に代えた以外は、実施例1と同様にして、光熱変換層上にブラック画像形成層を形成し、支持体上に、光熱変換層、およびブラック画像形成層がこの順で設け★

[ブラック顔料分散母液組成]

- ・ポリビニルブチラール 12. 6部  
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟化点57℃)

\*た熱転写シートCを作製した。該シアン画像形成層の光学濃度をマクベス濃度計「TD-904」(Redフィルター)で測定したところ、OD=0. 64であった。さらに、実施例1と同様に転写画像の三次元表面粗さRaを測定したところ、0. 12μmであった。

★られた熱転写シートKを作製した。該ブラック画像形成層の光学濃度をマクベス濃度計「TD-904」(Wフィルター)で測定したところ、OD=0. 81であった。さらに、実施例1と同様に転写画像の三次元表面粗さRaを測定したところ、0. 11μmであった。



- ・顔料 (カーボンブラック顔料、「MA-100」、三菱化成(株)製) 15部
- ・分散助剤 (「ソルスパース20000」、ICI(株)製) 0.8部
- ・n-プロピルアルコール 110部

【0091】次に、下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、ブラック画像形成層用塗布液を調製し

[ブラック画像形成層用塗布液組成]

- ・上記シアン顔料分散母液 186部
- ・ポリビニルブチラール (「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟化点57℃) 8.1部
- ・ワックス系化合物 (ステアリン酸アミド) 5.0部
- ・ロジン (「KE-311」、荒川化学(株)製) 7.1部
- ・界面活性剤 (「メガファックF-176P」、大日本インキ化学工業社製) 2.1部
- ・n-プロピルアルコール 1242部
- ・メチルエチルケトン 348部

【0092】熱転写シートY~Kの4種の熱転写シートの各々から、受像シート上に転写された画像を、記録紙にさらに重ねて転写し、多色の画像を形成し、記録紙上に転写された多色画像の画像濃度を調べたところ、画像濃度はY=1.71, M=1.47, C=1.50, K=1.76であり、実用上充分であった。

【0093】

【発明の効果】本発明によれば、高エネルギーでレーザ記録した場合も、高い画像濃度を有する転写画像を受像シート上に形成し得る、熱転写シートを提供することが

【図面の簡単な説明】

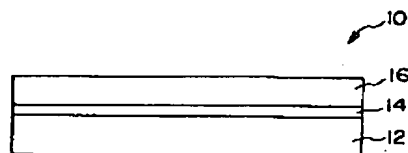
【図1】 本発明の熱転写シートの一形態を示した図である。

【図2】 本発明の熱転写シートの転写画像の表面粗さRaの測定方法の概略を示した図である。

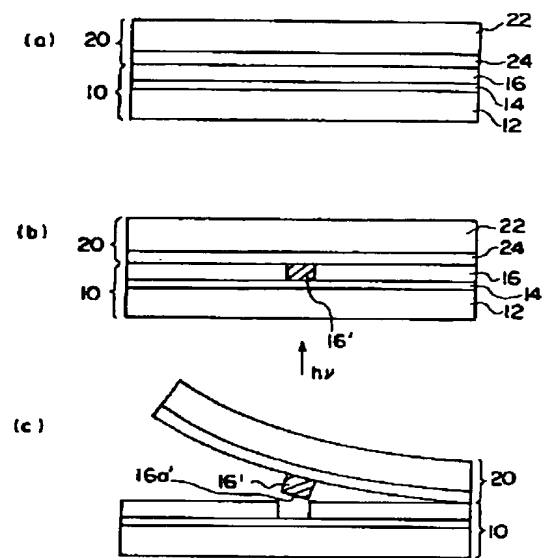
【符号の説明】

- 10 熱転写シート
- 12 支持体
- 14 光熱変換層
- 16 画像形成層
- 20 受像シート
- 22 受像シート用支持体
- 24 受像層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 後藤 靖友  
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H111 AA04 AA26 AA35 BA03 BA07  
BA53 BA54 BA55 BA61